```
      15mar05 14:06:03 User244515 Session D1718.1
      Sub account: 008312-0306239 FJL

 File 351:Derwent WPI 1963-2005/UD,UM &UP=200517
       (c) 2005  Thomson Derwent
 1/5/1
 DIALOG(R)File 351:Derwent WPI
 (c) 2005  Thomson Derwent. All rts. reserv.

 014397858     **Image available**
 WPI Acc No: 2002-218561/200228
 XRAM Acc No: C02-067035
 XRPX Acc No: N02-167599
   Information recording medium includes recording layer comprising
   germanium, antimony, tellurium, and tin as constituents elements and
   silver, aluminum, chromium, manganese, and/or nitrogen
 Patent Assignee: MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD (MATU  ); MATSUSHITA DENKI
   SANGYO KK (MATU  )
 Inventor: KOJIMA R; NISHIHARA T; YAMADA N
 Number of Countries: 030  Number of Patents: 008
 Patent Family:
 Patent No       Kind   Date     Applicat No     Kind   Date      Week
 EP 1132904       A2  20010912  EP 2001302185    A   20010309  200228  B

 CN 1313592       A   20010919  CN 2001111350    A   20010312  200228
 JP 2001322357    A   20011120  JP 200150830     A   20010226  200228
 US 20010028938   A1  20011011  US 2001801977    A   20010308  200228
 TW 519637        A   20030201  TW 2001105081    A   20010306  200358
 US 6689445       B2  20040210  US 2001801977    A   20010308  200413
 US 20040126533   A1  20040701  US 2001801977    A   20010308  200444
                                US 2003734711    A   20031212
 JP 2004216909    A   20040805  JP 200150830     A   20010226  200451
                                JP 2004115909    A   20040409

 Priority Applications (No Type Date): JP 200066861 A 20000310
 Patent Details:
 Patent No  Kind Lan Pg   Main IPC     Filing Notes
 EP 1132904     A2 E  17 G11B-007/24
    Designated States (Regional): AL AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT
    LI LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI TR
 CN 1313592     A        G11B-007/24
 JP 2001322357 A      12 B41M-005/26
 US 20010028938 A1        B32B-003/02
 TW 519637      A        G11B-007/24
 US 6689445     B2       B32B-003/02
 US 20040126533 A1        B32B-003/02   Div ex application US 2001801977
                                        Div ex patent US 6689445
 JP 2004216909 A      17 B41M-005/26   Div ex application JP 200150830

 Abstract (Basic): EP 1132904 A2
         NOVELTY - An information recording medium comprises a substrate,
     and recording layer disposed on the substrate. The recording layer
     comprises as constituents elements, germanium, antimony, tellurium, and
     tin; and either silver, aluminum, chromium, manganese, and/or nitrogen.
     It is transformed in phase reversibly between a crystal phase and an
     amorphous phase by energy beam irradiation.
         DETAILED DESCRIPTION - An INDEPENDENT CLAIM is also included for a
     method for manufacturing the above information recording medium.
         USE - None given.
         ADVANTAGE - The information recording medium allows high density
```

recording to be carried out. It is excellent in repeated-rewriting performance, and is less deteriorated in crystallization sensitivity with time.

pp; 17 DwgNo 0/3

Title Terms: INFORMATION; RECORD; MEDIUM; RECORD; LAYER; COMPRISE; GERMANIUM; ANTIMONY; TELLURIUM; TIN; CONSTITUENT; ELEMENT; SILVER; ALUMINIUM; CHROMIUM; MANGANESE; NITROGEN

Derwent Class: L03; P73; P75; T03; W04

International Patent Class (Main): B32B-003/02; B41M-005/26; G11B-007/24

International Patent Class (Additional): G11B-007/26

File Segment: CPI; EPI; EngPI

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷
G11B 7/24
G11B 7/26

[12]发明专利申请公开说明书

[21]申请号 01111350.2

[43]公开日 2001年9月19日

[11]公开号 CN 1313592A

[22]申请日 2001.3.12 [21]申请号 01111350.2
[30]优先权
[32]2000.3.10 [33]JP [31]66861/2000

[71]申请人 松下电器产业株式会社
地址 日本大阪府
[72]发明人 児岛理惠 山田升
西原孝史

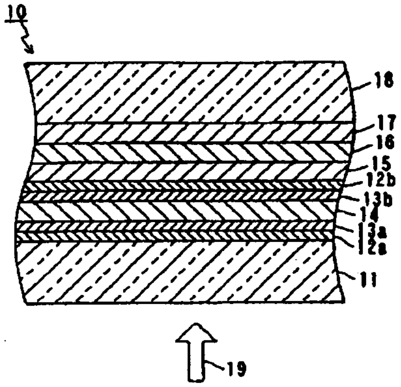
[74]专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 杨 凯 叶恺东

权利要求书2页 说明书18页 附图页数3页

[54]发明名称 信息记录媒体及其制造方法

[57]摘要

提供一种信息记录媒体及其制造方法，可以实现高密度记录，重复改写性能好，结晶化灵敏度随时间下降小。具有在基板11和基板11的上方配置的记录层14，记录层14的构成元素包含从Ag、Al、Cr、Mn和N中选出的至少1种元素M以及Ge、Sb、Te、Sn，而且，通过照射能量束，在结晶相和非结晶相之间以可逆方式引起相变态。



ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种信息记录媒体，具有在基板和基板的上方配置的记录层，其特征在于：上述记录层的构成元素包含从 Ag、Al、Cr、Mn 和 N 中选出的至少 1 种元素 M 以及 Ge、Sb、Te、Sn，而且，通过照射能量束，在结晶相和非结晶相之间以可逆方式引起相变态。

2. 如权利要求 1 记载的信息记录媒体，其特征在于：上述记录层可以由组成式 $[(\mathrm{Ge},\ \mathrm{Sn})_A\mathrm{Sb}_2\mathrm{Te}_{3+A}]_{100-B}\mathrm{M}_B$（这里，$0<A\leq10$、$0<B\leq20$）表示的材料形成。

3. 如权利要求 2 记载的信息记录媒体，其特征在于：上述记录层中的 Sn 的原子含量在 2% 以上至 20% 以下。

4. 如权利要求 1 记载的信息记录媒体，其特征在于：上述记录层的厚度在 5nm 以上至 15nm 以下。

5. 如权利要求 1 记载的信息记录媒体，其特征在于：进而具有第 1 保护层、第 2 保护层和反射层，可以按上述第 1 保护层、上述记录层、上述第 2 保护层、上述反射层的顺序在上述基板上形成。

6. 如权利要求 5 记载的信息记录媒体，其特征在于：进而具有界面层，该界面层配置在从上述第 1 保护层和上述记录层之间的位置及上述第 2 保护层和上述记录层之间的位置中选出的 1 个位置上。

7. 如权利要求 5 记载的信息记录媒体，其特征在于：进而具有配置在上述第 2 保护层和上述反射层之间的光吸收校正层。

8. 如权利要求 1 记载的信息记录媒体，其特征在于：进而具有第 1 保护层、第 2 保护层和反射层，按下述顺序在上述基板上形成上述反射层、上述第 2 保护层、上述记录层和上述第 1 保护层。

9. 如权利要求 8 记载的信息记录媒体，其特征在于：进而具有界面层，该界面层配置在从上述第 1 保护层和上述记录层之间的位置及上述第 2 保护层和上述记录层之间的位置中选出的 1 个位置上。

10. 如权利要求 8 记载的信息记录媒体，其特征在于：进而具有配置在上述反射层和上述第 2 保护层之间的光吸收校正层。

11. 一种信息记录媒体的制造方法，该方法是具有在基板和上述基板的上方配置的记录层的信息记录媒体的制造方法，其特征在于：

包含用气相成膜法形成上述记录层的工序，

上述记录层的构成元素包含从 Ag、Al、Cr、Mn 和 N 中选出的至少

1 种元素以及 Ge、Sb、Te、Sn，而且，通过照射能量束，在结晶相和非结晶相之间以可逆方式引起相变态.

12. 如权利要求 11 记载的信息记录媒体的制造方法，其特征在于：上述气相成膜法是从真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、化学蒸镀法和分子线外延生长法中选出的至少 1 种方法.

13. 如权利要求 11 记载的信息记录媒体的制造方法，其特征在于：上述气相成膜法是使用了包含从氮气和氧气中选出的至少一种气体和从氩气和氪气中选出的至少一种稀有气体的气体的溅射法.

14. 如权利要求 11 记载的信息记录媒体的制造方法，其特征在于：上述记录层以 0.5nm/秒以上至 5nm/秒以下的成膜速度进行成膜.

15. 如权利要求 11 记载的信息记录媒体的制造方法，其特征在于：上述记录层的厚度在 5nm 以上至 15nm 以下.

说明书

信息记录媒体及其制造方法

本发明涉及可以光学方式进行信息的记录、擦除、改写和重放的信息记录媒体制造方法。

相变化型记录媒体利用在结晶相和非结晶相之间以可逆方式引起相变态的记录层进行信息的记录、擦除和改写．当在对该记录层照射高功率的激光束之后进行快速冷却时，被照射的部分变成非结晶相而形成记录标记．当在对记录层的非晶态部分照射低功率激光束时之后使其缓慢冷却时，已照射的部分变成结晶相，记录标记被擦除．因此，在相变化型信息记录媒体中，通过对记录层照射已在高功率和低功率之间进行了功率调制的激光束，可以在擦除旧信息的同时改写为新信息．

在改写信息时，伴随结晶相－非结晶相的相变态，原子在记录层内移动．结果，在现有的信息记录媒体中，当反复进行改写时，产生局部原子的偏离，使记录层的厚度变动，引起信号品质下降．记录密度愈高，这样的重复改写性能的下降越厉害．这是因为，当记录密度提高时，相邻记录标记之间的间隔变窄，容易受到相邻记录标记的原子偏离的影响．

为了防止重复改写性能的下降，有必要使记录层的厚度变薄来抑制原子的移动．此外，使记录层的厚度变薄也是为了实现具备 2 个记录层的高密度信息记录媒体必要的技术．但是，当记录层的厚度变薄时，因原子移动困难，故记录层的结晶速度下降．若结晶速度降低，对于必须在短时间内记录小的记录标记的高密度信息记录媒体，信号品质就会降低．此外，若结晶速度降低，则容易使结晶灵敏度和擦除率随着时间的推移而下降．即，越是高密度记录，越难做到既能提高重复改写性能又能抑制结晶灵敏度随时间的下降．

为了提高重复改写性能，已公开了包含 Te、Ge、Sn 和 Sb 的记录层（特开平 2－147289）．

但是，虽然上述现有的记录层已表现出高的结晶速度，但高密度记录中的重复改写性能和结晶灵敏度的长期稳定性还不十分理想．

为了解决上述问题，本发明的目的在于提供一种信息记录媒体及其

制造方法，可以进行高密度记录，重复改写性能优良，结晶灵敏度随着时间的推移而下降的现象很少。

为了达到上述目的，本发明的信息记录媒体是具有在基板和基板的上方配置了的记录层的信息记录媒体，其特征在于：上述记录层的构成元素包含从 Ag、Al、Cr、Mn 和 N 中选出的至少 1 个元素 M 以及 Ge、Sb、Te、Sn，而且是通过照射能量来可以引起结晶相和非结晶相之间的可逆的相变态的层。在此，所谓「构成元素」，指的是在体现出它包含的物质的一种特性方面不可缺少的元素。上述记录层从本质上说，最好由 Ge、Sb、Te、Sn 和至少一种元素 M 构成。若按照上述信息记录媒体，能得到可以进行高密度记录、重复改写性能优良、结晶灵敏度随着时间的推移而下降的现象很少的信息记录媒体。

在上述信息记录媒体中，上述记录层可以由组成式 $[(Ge, Sn)_A Sb_2 Te_{3+A}]_{100-B} M_B$（这里，$0<A\leq10$、$0<B\leq20$）表示的材料形成。通过使 $A\leq10$，可以防止重复改写性能的下降。通过使 $B\leq20$，可以防止结晶灵敏度随着时间的推移而下降。

在上述信息记录媒体中，上述记录层中的 Sn 的原子含量可以是在 2% 以上和 20% 以下。通过使 Sn 的原子含量在 2% 以上，可以使结晶速度充分快。通过使 Sn 的原子含量在 20% 以下，可以在记录层是结晶相时的反射光量与记录层是非结晶相时的反射光量的比值变大。

在上述信息记录媒体中，上述记录层的厚度可以在 5nm 以上至 15nm 以下。通过使记录层的厚度在 5nm 以上，可以使记录层容易成为结晶相。通过使记录层的厚度在 15nm 以下，可以防止重复改写性能的降低。

在上述信息记录媒体中，进而具有第 1 保护层、第 2 保护层和反射层，可以按上述第 1 保护层、上述记录层、上述第 2 保护层、上述反射层的顺序在上述基板上形成。这时，可以进而具有界面层，该界面层配置在从上述第 1 保护层和上述记录层之间的位置及上述第 2 保护层和上述记录层之间的位置中选出的 1 个位置上。进而，可以具有配置在上述第 2 保护层和上述反射层之间的光吸收校正层。

在上述信息记录媒体中，进而具有第 1 保护层、第 2 保护层和反射层，可以按顺序在上述基板上形成上述反射层、上述第 2 保护层、上述记录层和上述第 1 保护层。若按照该构成，可以得到可以进行高密度记录的信息记录媒体。这时，可以进而具有界面层，该界面层配置在从上

述第 1 保护层和上述记录层之间的位置及上述第 2 保护层和上述记录层之间的位置中选出的 1 个位置上．进而，可以具有配置在上述反射层和上述第 2 保护层之间的光吸收校正层．

此外，本发明的信息记录媒体的制造方法是具有在基板和上述基板的上方配置了记录层的信息记录媒体的制造方法，其特征在于：包含用气相成膜法形成上述记录层的工序，上述记录层的构成元素包含从 Ag、Al、Cr、Mn 和 N 中选出的至少 1 个元素以及 Ge、Sb、Te、Sn，而且是通过照射能量束可以引起结晶相和非结晶相之间的可逆的相变态的层．若按照上述制造方法，能够容易制造出本发明的信息记录媒体．

在上述制造方法中，上述气相成膜法可以是从真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、化学蒸镀法和分子线外延生长法中选出的至少 1 种方法．

在上述制造方法中，上述气相成膜法可以是使用了包含从氮气和氧气中选出的至少一种气体和从氩气和氪气中选出的至少一种稀有气体的气体的溅射法．

在上述制造方法中，上述记录层可以 0.5nm/秒至以上 5nm/秒以下的成膜速度成膜．若按照上述构成，可以形成非晶态状态的记录层．

在上述制造方法中，上述记录层的厚度可以在 5nm 以上 15nm 以下．

图 1 是表示本发明的信息记录媒体的一例的局部剖面图．

图 2 是表示本发明的信息记录媒体的另一例的局部剖面图．

图 3 是信息记录媒体的评价中使用的记录重放装置的概略图．

下面，参照附图说明本发明的实施形态．

（实施形态 1）

在实施形态 1 中，说明本发明的信息记录媒体的一例．

图 1 示出实施形态 1 的信息记录媒体 10 的局部剖面图．信息记录媒体 10 包括：基板 11；按顺序层叠在基板 11 上的第 1 保护层 12a、第 1 界面层 13a、记录层 14、第 2 界面层 13b、第 2 保护层 12b、光吸收校正层 15 和反射层 16 以及利用粘接层 17 粘接在反射层 16 上的虚设基板 18．即，信息记录媒体 10 具有基板 11 和配置在基板 11 的上方的记录层 14．能量束（一般是激光束）19 从基板 11 一侧照射在信息记录媒体 10 上．

记录层 14 是利用能量束 19 的照射在结晶相和非结晶相之间产生可

逆相变态的层．具体地说，通过高功率的能量束 19 的照射，可以使记录层 14 的结晶相部分变化成非结晶相．此外，通过低功率的能量束 19 的照射，可以使记录层 14 的非结晶相部分变化成结晶相．记录层 14 的厚度最好在 5nm 以上 15nm 以下．

记录层 14 的构成元素包含从 Ag、Al、Cr、Mn 和 N 中选出的至少 1 种元素以及 Ge、Sb、Te、Sn，具体地说，可以使用由组成式

$$[(Ge, Sn)_A Sb_2 Te_{3+A}]_{100-B} M_B$$

（这里，$0<A\leq10$、$0<B\leq20$）表示的材料．该组成式表示在记录层 14 中 Ge 和 Sn 的原子含量合计为 $[(100-B)\cdot A]/(2A+5)$ 原子％．以 A 满足 $2\leq A\leq8$ 为最佳．此外，B 以满足 $2\leq B\leq15$ 为最佳．在由该组成式表示的材料中，Sn 的原子含量最好在 2％以上 20％以下．

由上述组成式表示的材料可以用 Sn 置换 GeTe－Sb_2Te_3 拟二元系组成的 Ge 的一部分，进而，可以作为添加了元素 M 的材料进行说明．GeTe－Sb_2Te_3 拟二元系组成一直作为结晶速度快的材料使用，但现在，通过固溶 SnTe 或 PbTe，可以进一步提高结晶速度．SnTe 和 PbTe 与 GeTe－Sb_2Te_3 拟二元系相同，其结晶结构是岩盐型的．SnTe 和 PbTe 的结晶速度快，容易固溶成 Ge－Sb－Te．特别是，SnTe 作为固溶 GeTe－Sb_2Te_3 拟二元系组成的材料为最佳．

作为记录层 14 的材料最好使用例如将 SnTe 混合在 GeTe－Sb_2Te_3 拟二元系组成中得到的 GeTe－SnTe－Sb_2Te_3．这时，通过用 Sn 置换 Ge 的一部分后作为（Ge，Sn）Te－Sb_2Te_3，可以进一步提高结晶速度．

包含在记录层 14 中的元素 M 可以考虑是具有抑制原子移动的功能的元素．通过使用 Al 和 Ag、Cr 和 Ag 或 Mn 和 Ag 的 2 个元素作为元素 M，可以提高重复改写性能、抑制结晶化灵敏度随时间而下降和增大信号振幅．只是，当元素 M 的浓度和元素数量增加时，为了使结晶速度不降低，最好使记录层 14 中的 Sn 的浓度增加．最好使元素 M 的浓度低于 Sn 的浓度．

基板 11 是圆盘状的透明基板．基板 11 的材料，例如可以是非晶聚烯烃或聚甲烯酸甲酯（PMMA）等树脂，或使用玻璃．根据需要，也可以在基板 11 的记录层一侧的表面形成用来引导能量束 19 的导向沟．基板 11 的能量束 19 入射侧的表面一般是平滑的．基板 11 的厚度例如是 0.5mm～1.3mm 左右．

第1和第2保护层12a和12b具有保护记录层14的功能．通过调整第1和第2保护层12a和12b的厚度，可以使射向记录层14的光入射量增大，此外，可以增大信号振幅（记录前后反射光量的变化）．保护层的厚度例如可以根据矩阵法（例如，参照久保田广著‘波动光学’的第3章，岩波新书，1971年），由计算决定．若按照该计算，可以决定保护层的厚度，使结晶状态的记录层14的反射光量和非晶状态的记录层14的反射光量的差增大，而且使射向记录层14的光入射量增大．

第1和第2保护层12a和12b例如由电介质形成．具体地说，例如，可以使用SiO_2或Ta_2O_5等氧化物、Si－N、Al－N、Ti－N、Ta－N、Zr－N或Ge－N等氮化物、ZnS等硫化物或SiC等碳化物．也可以使用它们的混合物．其中，ZnS和SiO_2的混合物ZnS—SiO_2是特别好的材料．ZnS—SiO_2是非晶态材料，折射率高，机械特性和耐湿性好．此外，ZnS—SiO_2可以快速成膜．第1保护层12a和第2保护层12b可以用同一材料形成也可以用不同材料形成．

第1和第2界面层13a和13b分别配置在第1保护层12a和记录层14之间以及在第2保护层12b和记录层14之间．第1和第2界面层13a和13b具有防止在第1保护层12a和记录层14之间以及在第2保护层12b和记录层14之间产生的物质移动的功能．第1和第2界面层13a和13b的材料例如可以使用Si－N、Al－N、Zr－N、Ti－N、Ge－N或Ta－N等氮化物或包含它们的氮氧化物、或SiC等碳化物．为了得到良好的记录、擦除性能，第1和第2界面层13a和13b的厚度最好在1nm～10nm的范围内，在2nm～5nM的范围内更佳．

光吸收校正层15调整记录层14是结晶状态时的光吸收率和记录层14是非结晶状态时的光吸收率的比．利用光吸收校正层15可以防止改写时记录标记形状的失真．光吸收校正层15的材料最好使用折射率高、对光的吸收适度的材料．例如，可以使用折射率在3以上6以下、衰减系数k在1以上4以下的材料．具体地说，可以使用Ge—Cr、Ge—Mo等的非晶态Ge合金、或Si—Cr、Si—Mo、Si—W等非晶态Si合金．此外，也可使用Si合金、碲化物、Ti、Zr、Nb、Ta、Cr、Mo、W、SnTe或PbTe的结晶性金属、半金属或半导体材料．

反射层16具有增大记录层14吸收的光量的功能．进而，通过形成

反射层 16，可以使记录层产生的热迅速扩散，容易使记录层 14 非晶态化．进而，通过形成反射层 16，可以保护层叠了的多层膜不受使用环境的影响．

作为反射层 16 的材料，例如可以使用 Al、Au、Ag 或 Cu 的热传导率高的纯金属．也可以使用 Al－Cr、Al－TI、Ag－Pd、Ag－Pd－Cu、Ag－Pd－Ti 的合金．通过改变这些合金的组成，可以调整耐湿性和热传导率．再有，也可以根据记录层 14 的材料和信息的记录条件，省略反射层 16．

粘接层 17 用来将虚设基板 18 粘接在反射层 16 上．粘接层 17 由耐热性和粘接性好的材料形成，例如，可以使用紫外线硬化树脂等树脂．具体地说，可以使用以丙烯基树脂为主成分的材料或以环氧树脂为主成分的材料．此外，也可以使用树脂膜、电介质膜和双面胶带或其组合来形成粘接层 17．

虚设基板 18 是圆盘状的基板．虚设基板 18 具有提高信息记录媒体 10 的机械强度的功能．此外，可以利用虚设基板 18 来保护已层叠的多层膜．虚设基板 18 的材料可以使用已关于基板 11 说明过的材料．虚设基板 18 的材料可以基板 11 的材料相同，也可以不同．此外，虚设基板 18 的厚度可以和基板 11 相同，也可以不同．

在实施形态 1 的信息记录媒体 10 中，记录层 14 的构成元素包含元素 M 和 Ge、Sb、Te、Sn．因此，若按照信息记录媒体 10，能够得到可高密度记录、重复改写性能好、结晶灵敏度随时间的下降减小的信息记录媒体．

再有，在实施形态 1 中，示出了具有 1 个记录层 14 的信息记录媒体 10，但本发明的信息记录媒体也可以具有 2 个记录层 14（以下的实施形态也一样）．例如，对于 2 个记录层的信息记录媒体 10，可以通过用粘接层贴合各虚设基板 18 来得到两面构造的信息记录媒体．

（实施形态 2）

在实施形态 2 中，说明本发明的另一例的信息记录媒体．再有，对于和在实施形态 1 中已说明的部分相同的部分，添加同一符号并省略重复说明（下面的实施形态也一样）．

对于实施形态 2 的信息记录媒体 20，图 2 示出其局部剖面图．信息记录媒体 20 包括：第 1 基板 21；按顺序层叠在第 1 基板 21 上的反射层

16、光吸收校正层15、第2保护层12b、第2界面层13b、记录层14、第1界面层13a和第1保护层12a以及利用粘接层17粘接在第1保护层12a上的第2基板22．即，信息记录媒体20具有第1基板21和配置在第1基板21的上方的记录层14．记录重放用能量束（一般是激光束）19从第2基板22一侧照射在信息记录媒体20上．

第1基板21可以使用和基板11同样的基板．第2基板是圆盘状的透明基板，可以用和基板11同样的材料形成．根据需要，也可以在第2基板22的记录层14一侧的表面形成用来引导能量束19的导向沟．第2基板22的能量束19入射侧的表面最好特别平滑．第2基板22的厚度比第2基板21薄，例如是0.05mm～0.5mm左右．

在信息记录媒体20中，因第2基板22比第1基板21薄，故物镜的数值孔径可以大．这里，若设能量束19的波长为λ，物镜的数值孔径为NA，则射束光点的尺寸w可由

$w = k \cdot \lambda / NA$（者这里，k是常数）

给出．波长λ越短，数值孔径NA越大，光点尺寸w越小．因此，对于物镜的数值孔径的信息记录媒体20中，其记录密度可比信息记录媒体10高．例如，据报告（Kiyoshi Osato, “A rewritable optical disk system with over 10 GB of capacity”, Proc. SPIE. Optical Data Storage ’98, 80－86（1998）），在厚度为0.6mm的基板上可以使用NA = 0.6的物镜．在厚度为0.1mm的基板上可以使用NA = 0.85物镜．

信息记录媒体20中因使用了由在信息记录媒体10中已说明的材料形成的记录层14，故能得到和信息记录媒体10同样的效果．

（实施形态3）

在实施形态3中，作为本发明的一例信息记录媒体的制造方法，就信息记录媒体10的制造方法进行说明．如以下说明的那样，实施形态3的制造方法包含用气相成膜法形成记录层14的工序．

首先，准备基板11，在成膜装置的配置基板11．实施形态3使用的成膜装置可以使用在1个真空室中具有1个电源的叶式成膜装置或1个真空室具有多个电源的直列式成膜装置．再有，可分别用相同的成膜装置对以下各层进行成膜，也可以对以下各层用不同的成膜装置进行成膜．

接着，在基板 11 上，依次形成第 1 保护层 12a、第 1 界面层 13a、记录层 14、第 2 界面层 13b、第 2 保护层 12b、光吸收校正层 15 和反射层 16．当在基板 11 的表面形成用来引导能量束 19 的沟时，在形成了沟的表面上形成第 1 保护层 12a．

第 1 保护层 12a、第 1 界面层 13a、第 2 界面层 13b 第 2 保护层 12b 例如可以由溅射法形成．具体地说，可以在氩气或氩气和反应气体的混合气体的氛围气中，溅射由化合物形成的母材．此外，也可以使用反应性溅射法，在氩气和反应气体的混合气体的氛围气中，溅射由金属形成的母材．

记录层 14 由在实施形态 1 中已说明过的材料形成，利用气相成膜法（Vapor Deposition Method ）形成．作为气相成膜法，可以是从真空蒸镀法、溅射法、离子镀法、化学蒸镀（Chemical Vapor Deposition）法和分子线外延生长法（Molecular Beam Epitaxy）中选出的至少 1 种方法．

例如，可以利用使用了包含从氮气和氧气中选出的至少一种气体和从氩气和氪气中选出的至少一种稀有气体的气体的混合气体的溅射法来形成记录层 14．作为上述混合气体，例如可使用氩气和氮气的混合气体、氩气和氪气的混合气体或在其中加入了氧气的混合气体．具体地说，通过在上述混合气体的氛围气中溅射包含 Ge、Sb、Te、Sn 和元素 M 的母材（靶）来形成记录层 14．作为母材，可以使用分别与 Ge、Sb、Te、Sn 和元素 M 对应的 5 种母材，也可以使用将几个元素组合的 2 元系母材和 3 元系母材．此外，当元素 M 只由氮构成时，通过在包含氮气的氛围气中溅射包含 Ge、Sb、Te、和 Sn 的靶来形成记录层．

根据溅射法，可容易地形成由$[(Ge,\ Sn)_{A}Sb_{2}Te_{3+A}]_{100-B}M_{B}$（这里，$0<A\leq10$、$0<B\leq20$）表示的记录层．

记录层 14 最好以 0.5nm/秒以上 5nm/秒以下（0.8nm/秒～3nm/秒最佳）的成膜速度成膜．

在形成第 2 保护层 12b 之后，在第 2 保护层 12b 上形成光吸收校正层 15 和反射层 16．光吸收校正层 15 和反射层 16 可以通过在氩气氛围气中溅射由金属形成的母材来形成．

其次，在反射层 16 上形成粘接层 17，使反射层 16 和虚设基板 18 贴合．这样可以制造出信息记录媒体 10．必要时，也可以进行使记录层

14 的整个面结晶化的初始化工序。初始化工序可以在贴合虚设基板 18 之前或在贴合虚设基板 18 之后进行。

再有，信息记录媒体 20 可以用和信息记录媒体 10 同样的方法制造。信息记录媒体 20 的各层可以用和信息记录媒体 10 的各层同样的方法形成。此外，第 2 基板 22 与虚设基板 18 一样，可以利用粘接层 17 粘接在第 1 保护层 12a 上。在信息记录媒体 20 的制造方法中，在必要时也进行初始化工序。初始化工序可以在贴合第 2 基板 22 之前或在贴合第 2 基板 22 之后进行。在信息记录媒体 20 中，因从第 2 基板一侧入射能量束 19，故粘接层 17 的厚度最好在整个面上都是均匀的。

若按照实施形态 3 的制造方法，能够容易制造出信息记录媒体。

【实施例】

下面，使用实施例进一步详细说明本发明。

（实施例 1）

在实施例 1 中，说明信息记录媒体 10 的一例。以下，就实施例 1 的信息记录媒体的制造方法进行说明。

首先，作为基板，准备已形成螺旋状引导沟的聚碳酸酯基板（厚度：0.6mm）。利用溅射法在该聚碳酸酯基板上按顺序形成 ZnS 层 - SiO_2（第 1 保护层 12a，厚度 140nm）、Ge - N 层（第 1 界面层 13a，厚度 140nm）、记录层（记录层 14）、Ge - N 层（第 2 界面层 13b，厚度 3nm）、ZnS－SiO_2 层（第 2 保护层 12b，厚度 40nm）、GeCr 层（光吸收校正层 15，厚度 40nm）和 Ag 合金层（反射层 16，厚度 80nm）。第 1 保护层 12a 和第 2 保护层 12b 的厚度被调整成在波长为 660nm 时信号振幅（反射光量的变化）变大而且使入射到记录层的光量变大。该厚度根据矩阵法由计算决定。

记录层使用由 $[(Ge, Sn)_4Sb_2Te_7]_{95}N_5$ 表示的材料形成。该记录层包含 Ge 和 Sn 的原子合计为 95×4/（4+2+7）= 29%．具体地说，Ge 的原子含量为 24%，Sn 的原子含量为 5%．

然后，作为粘接层 17，将紫外线硬化树脂旋转涂敷在 Ag 合金层上。最后，使虚设基板（厚度：0.6mm）与 Ag 合金层密接后进行紫外线照射，使 Ag 合金层与虚设基板粘接在一起。

在实施例 1 中，在粘接虚设基板后对信息记录媒体整体进行激光照射，使整个记录结晶化。这样，制作出实施例 1 的信息记录媒体。在实

施例 1 中，已制作出记录层的厚度不同的 8 种信息记录媒体 10－11～10－18.

另一方面，作为比较例，制作了除记录层的材料作了改变之外其余与上述实施例一样的信息记录媒体．在该比较例中，使用由组成式 $Ge_4Sb_2Te_7$ 表示的材料形成记录层．该比较例也制作了记录层的厚度不同的 8 种信息记录媒体 C－11～C－18.

对于以上 16 种信息记录媒体，评价了其重复改写性能和结晶化灵敏度随时间的下降．关于它们的评价方法将在后面叙述．评价结果示于表 1.

【表 1】

信息记录媒体 No.	记录层厚度 [nm]	可改写次数	起伏值变化 [%]
10－11	3	E1	E2
10－12	5	C1	C2
10－13	7	A1	B2
10－14	9	A1	B2
10－15	11	B1	A2
10－16	13	B1	A2
10－17	15	C1	A2
10－18	17	C1	A2
C－11	3	E1	E2
C－12	5	E1	E2
C－13	7	B1	D2
C－14	9	B1	D2
C－15	11	C1	C2
C－16	13	C1	C2
C－17	15	D1	B2
C－18	17	D1	B2
		200000≦A1	0≦A2＜1
		100000≦B1＜200000	1≦B2≦2
		10000≦C1＜100000	2＜C2＜3
		D1＜10000	3≦D2
		E1：不能改写	E2：不能评价

表 1 示出‘可重复改写的次数’越多，重复改写性能越好．A1～D1

分别表示表的下面部分的范围．E1 表示不能改写．表 1 的‘起伏值变化’越小，表示结晶化灵敏度随时间的下降越小．A2～D2 分别表示表的下面部分的范围．E2 表示因放置试验前的起伏值在记录标记的前端间和记录标记的后端间都上升了 13% 故不能进行评价．以下的表其 A1～E1 和 A2～E2 的意义都一样．

如表 1 所示，在比较例的信息记录媒体 C—11～C—18 中，对于可重复改写次数和起伏值变化两者，都没有表示 A 或 B 的特性的情况．相反，在实施例 1 的信息记录媒体 10—11～10—18 中，对于可重复改写次数和起伏值变化两者，都表示 A 或 B 的特性．

此外，实施例 1 的信息记录媒体与比较例 C—11～C—18 相比，平均来说，其重复改写性能好，结晶化灵敏度随时间的下降小．重复改写性能的提高被认为是添加了氮的结果．此外，结晶化灵敏度随时间下降的抑制被认为是因用 Sn 置换 $Ge_4Sb_2Te_7$ 的 Ge 的一部分而使结晶化速度增大的结果．

（实施例 2）

在实施例 2 中，说明使记录层的 Sn 的含有量变化来制作信息记录媒体 10 的一个例子．

除了将记录层的厚度固定为 7nm 并改变记录层的 Sn 的含有量之外，和实施例 1 一样制作信息记录媒体．在实施例 2 的信息记录媒体中，记录层使用由 $[(Ge, Sn)_4Sb_2Te_7]_{95}N_5$ 表示的材料形成．而且，使 Sn 的原子含有量在 2%～4% 之间变化，使 Ge 的原子含有量在 27%～4% 之间变化，制作了 8 种信息记录媒体 10—21～10—28．信息记录媒体 10—22 与信息记录媒体 10—13 相同．此外，作为比较例，同样制作了不含 Sn 的信息记录媒体 C—21．

对于这些信息记录媒体 10—21～28 和 C—21，通过使用后述的方法测定其起伏值的变化，评价了其结晶灵敏度随时间下降的特性．评价结果示于表 2．

【表 2】

信息记录媒体 No.	记录层的Ge · Sn原子含量		起伏值变化 [%]
	Ge [%]	Sn [%]	
10－21	27	2	C2
10－22	24	5	B2
10－23	22	7	B2
10－24	19	10	A2
10－25	14	15	A2
10－26	9	20	A2
10－27	6	23	E2
10－28	4	25	E2
C－21	29	0	D2

如表 2 所示，当 Sn 的原子含有量在 2％～20％的范围内时，能得到良好的特性．

（实施例 3）

在实施例 3 中，说明使元素 M 变化来制作信息记录媒体 10 的一个例子．

除了改变元素 M 并将记录层的厚度固定为 11nm 之外，和实施例 1 一样制作信息记录媒体．在实施例 3 的信息记录媒体中，记录层使用由 $[(Ge, Sn)_4Sb_2Te_7]_{95}N_5$ 表示的材料形成．而且，使 Ge 的原子含有量为 24％，使 Sn 的原子含有量为 5％．在实施例 3 中，作为元素 M 使用 Mn、Ag、Cr、Al 或 N 制作了 5 种信息记录媒体 10－31～10－35．此外，作为比较例，同样制作了不含元素 M 的信息记录媒体 C－31．

对于这些信息记录媒体 10－31～35 和 C－31，通过使用后述的方法评价了其重复改写性能．评价结果示于表 3．

【表 3】

信息记录媒体 No.	元素 M	可改写次数
10－31	Mn	15万次
10－32	Ag	9万次
10－33	Cr	16万次
10－34	Al	18万次
10－35	N	15万次
C－31	无	7万次

如表 3 所示，通过使用 Mn、Ag、Cr、Al 或 N 作为元素 M，提高了改写性能．使用 Mn、Cr、Al 和 N，其效果特别大．此外，当使用 Ag 作为元素 M 时，信号振幅变大，记录标记的前端间和记录标记的后端间的起伏值可以得到改善．

（实施例 4）

在实施例 4 中，说明使用 Mn 作为元素 M 来制作信息记录媒体 10 的一个例子．

除了使用 Mn 作为元素 M 之外，和实施例 1 一样制作信息记录媒体．在实施例 4 的信息记录媒体中，记录层使用由$[(Ge, Sn)_4Sb_2Te_7]_{95}N_5$表示的材料形成．而且，使 Ge 的原子含有量为 24％，使 Sn 的原子含有量为 5％．在实施例 4 中，制作了记录层厚度不同的 8 种信息记录媒体 10－41～10－48．

对于这些信息记录媒体 10－41～48 和 C－31，通过使用后述的方法评价了其重复改写性能和结晶化灵敏度随时间下降的性能．评价结果示于表 4．

【表 4】

信息记录媒体 No.	记录层厚度 [nm]	可改写次数	起伏值变化 [%]
10—41	3	E1	E2
10—42	5	C1	C2
10—43	7	A1	B2
10—44	9	B1	B2
10—45	11	B1	A2
10—46	13	B1	A2
10—47	15	C1	A2
10—48	17	D1	A2

如表 4 所示，通过使用 Mn 作为元素 M，可以得到重复改写性能良好、结晶化灵敏度随时间下降小的信息记录媒体。当记录层的厚度为 7nm 以上 13nm 以下时，这两个特性良好。此外，由于在将放置前已记录了的随机信号在放置后播放时在起伏值方面没有变化，故确认了即使在记录保存性方面也没有问题。

（实施例 5）

在实施例 5 中，说明使记录层的元素 M 的含有量和 Sn 的含有量变化来制作信息记录媒体 10 的一个例子。

除了使用 Cr 作为元素 M 和改变 Sn 的含有量之外，和实施例 1 一样制作信息记录媒体。记录层使用由 $[(\mathrm{Ge},\ \mathrm{Sn})_4\mathrm{Sb}_2\mathrm{Te}_7]_{95}\mathrm{N}_5$ 表示的材料形成。使 Sn 的原子含有量在 0～25％之间变化，使 Ge 的原子含有量在 29％～4％之间变化，记录层的厚度为 9nm。

对于这样制作的多个记录媒体，通过后述的方法评价了其重复改写性能和结晶灵敏度随时间下降的特性。表 5 用*表示评价结果、特别是得到理想结果的范围。

【表 5】

Cr原子含量 [%]	Sn 原子含量 [%]								
	0	2	5	7	10	15	20	23	25
0									
2			*	*	*	*			
5				*	*	*	*		
7					*	*	*		
10						*	*		
15							*		
20									
23									☒
25									☒

记号*表示可改写次数在 10 万次以上而且起伏值的变化在+2％以下．如表 5 所示，通过使用 Sn 的原子含有量为 5％～20％、Cr 的原子含有量为 2％～15％，可以得到重复改写性能良好、结晶化灵敏度随时间下降小的信息记录媒体．

进而，使用 Mn 或 Al 作为元素 M 进行了同样的实验，得到和使用 Cr 作为元素 M 的信息记录媒体同样的结果。

进而，使用 Ag 和 Mn、或 Ag 和 Al、或 Ag 和 Cr 进行了同样的实验．使 Ag 的原子含有量固定在 1％．结果，通过使 Sn 的原子含有量为 5％～20％，使 Mn、Al 或 Cr 的原子含有量为 1％～13％，可以得到特性优良的信息记录媒体．

（实施例 6）

在实施例 6 中，说明制作信息记录媒体 20 的一个例子．

首先，作为第 1 基板 21，准备已形成螺旋状导引沟的聚碳酸酯基板（厚度：1.1mm）．其次，在该聚碳酸酯基板上利用溅射法按顺序形成 Ag 合金层（反射层 16，厚度：80nm）、Te 化合物层（光吸收校正层 15，厚度 20nm）、ZnS—SiO_2层（第 2 保护层 12b，厚度：11nm）、Ge－N 层（第 2 界面层 13b，厚度 3nm）、记录层（记录层 14）、Ge－N 层（第 1 界面层 13a，厚度 5nm）、ZnS—SiO_2层（第 1 保护层 12a，厚度：60nm）．第 1 保护层 12a 和第 2 保护层 12b 的厚度被调整成在波长为 405nm 时信号

振幅（反射光量的变化）变大而且使入射到记录层的光量变大．该厚度根据矩阵法由计算决定．

使用由$[(\mathrm{Ge},\ \mathrm{Sn})_4\mathrm{Sb}_2\mathrm{Te}_7]_{95}\ \mathrm{N}_5$表示的材料形成记录层．Ge 的原子含量为 19%，Sn 的原子含量为 10% ．

然后，作为粘接层 17，将紫外线硬化树脂涂数在第 1 保护层上．最后，使第 2 基板（第 2 基板 22，厚度：0.1mm）与第 1 保护层密合后进行紫外线照射，使第 1 保护层与第 2 基板粘接在一起．

在实施例 6 中，在粘接第 2 基板后对信息记录媒体整体进行激光照射，使整个记录结晶化．这样，制作出实施例 6 的信息记录媒体．在实施例 6 中，已制作出记录层的厚度不同的 7 种信息记录媒体 20－1～20－7．对于这些信息记录媒体，用后述的评价方法评价了其重复改写性能和结晶化灵敏度随时间下降的性能．在实施例 6 的评价中，使用波长为 405nm 的激光束和 NA=0.8 的物镜，进行高密度记录，对其特性进行了评价，评价结果示于表 6．

【表 6】

信息记录媒体 No.	记录层厚度 [nm]	可改写次数	起伏值变化 [%]
20－1	5	E1	E2
20－2	7	B1	C2
20－3	9	B1	B2
20－4	11	B1	B2
20－5	13	B1	B2
20－6	15	C1	B2
20－7	17	E1	E2

如表 6 所示，即使是高密度记录，也能够得到重复改写性能好、结晶灵敏度随时间下酒小的信息记录媒体．这是因为用 Sn 置换 $\mathrm{Ge}_4\mathrm{Sb}_2\mathrm{Te}_7$ 的 Ge 的一部分并进而添加了 Mn 作为元素 M 的缘故．

进而，使用 Cr 或 Al 作为元素 M 进行了同样的实验，能得到和使用了 Mn 作为元素 M 的信息记录媒体同样的结果．

进而，使用 Ag 和 Mn、或 Ag 和 Al、或 Ag 和 Cr 进行了同样的实验．

使 Ag 的原子含有量为 1%．使 Mn、Al 或 Cr 的原子含有量为 4%．结果，能得到和使用了 Mn 作为元素 M 的信息记录媒体同样的结果．

（重复改写性能的评价）

以下，说明重复改写性能的评价方法．

图 3 示出评价时使用的记录、重放装置的概略图．记录、重放装置具有使信息记录媒体 31 旋转的主轴电机 32、具有半导体激光器 33 的光学头 34 和物镜 35．从半导体激光器 33 射出的激光 36 由物镜 35 聚光照射在信息记录媒体 31 的记录层上．使用由实施例制作的信息记录媒体作为信息记录媒体 31．

在实施例 1～5 的评价中，使用波长为 660nm 的半导体激光器 33 和数值孔径为 0.6 的物镜 35，线速度是 8.2m/秒．此外，在实施例 6 的评价中，使用波长为 405nm 的半导体激光器 33 和数值孔径为 0.8 的物镜 35，线速度是 8.6m/秒．

为了评价重复改写性能，使激光束 36 受高输出的峰值功率 Pp 和低输出的偏置功率 Pb 的调制并记录随机信号．而且，测定记录标记的前端间的起伏值和记录标记的后端间的起伏值，将两者平均，算出平均起伏．使用 PP 和 Pb 的激光束 36 重复记录信号并通过平均起伏值达到 13% 的改写次数（表中的可改写次数）来评价重复改写性能．当使用信息记录媒体作为计算机的外部存储器时，可改写次数最好在 10 万次以上．当使用信息记录媒体作为图像声音记录器时，可改写次数 1 万次就足够了．

（结晶化灵敏度随时间下降的评价）

以下，说明结晶化灵敏度随时间下降的评价方法．

首先，使用和重复改写性能评价同样的方法，对信息记录媒体记录 10 次随机信号，并测定记录标记的前端间的起伏值和记录标记的后端间的起伏值．

其次，将信息记录媒体在 90℃、相对湿度为 20% 的环境下放置 24 小时．接着，将随机信号 1 次重定到在放置后、放置前记录的信号上．然后，测定记录标记的前端间的起伏值和记录标记的后端间的起伏值．

表中的（起伏值变化（%））是由（起伏值变化（%））=（放置后的起伏值（%）-（放置后的起伏值（%））给出．

若放置前后结晶化灵敏度没有变化，则起伏值几乎不变．相反，当放置前后结晶化灵敏度下降时，起伏值变化大．因此可知，起伏变化越小，结晶化灵敏度随时间下降越小．实用上，在前端间的起伏值变化或后端间的起伏值变化中，较差的一方最好在+2％以下．

以上，就本发明的实施形态举例进行了说明，但本发明不限于上述实施形态，在本发明的技术思想的基础上可以应用于其它实施形态．

如上所述，若按照本发明的信息记录媒体，可以得到重复改写性能好、结晶化灵敏度随时间推移下降小的信息记录媒体．

此外，若按照本发明的信息记录媒体的制造方法，可以容易地制造出本发明的信息记录媒体．

说 明 书 附 图

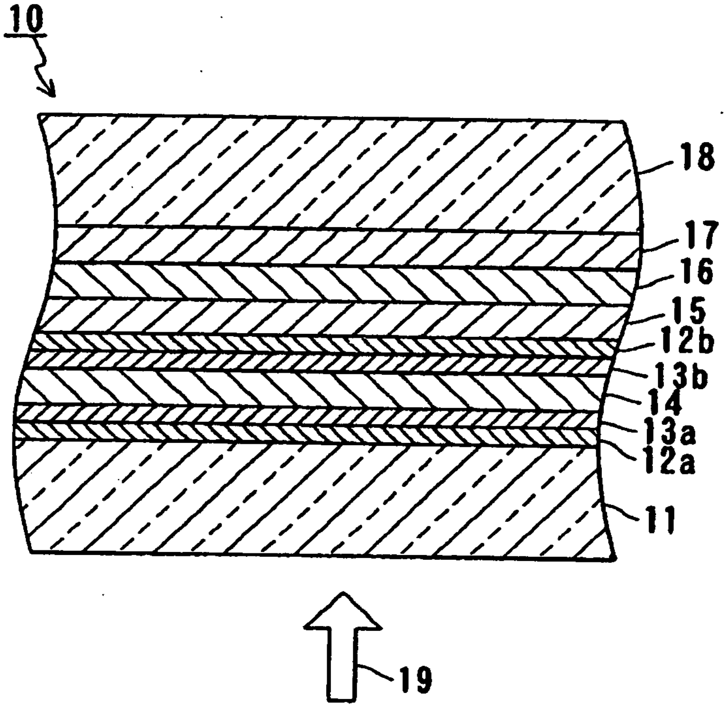


图 1

01·03·12

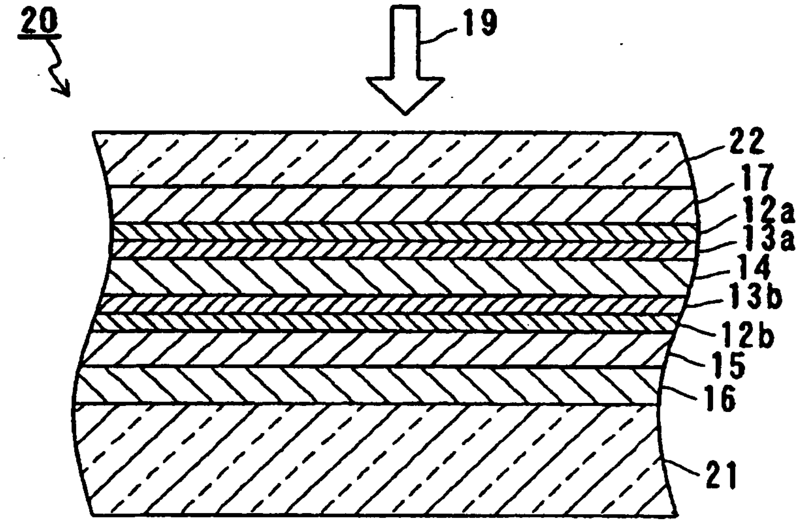


图 2

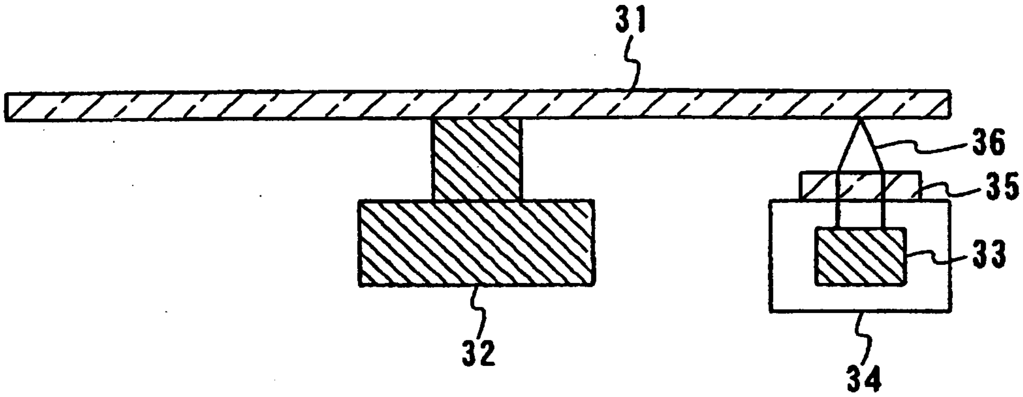


图 3